

УДК 691.32

**ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНОГО
ЩЕЛОЧНОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА**

кандидат технических наук, доцент, Астахова Н. В.

Криворожский национальный университет, Украина, Кривой Рог

Изменение свойств портландцемента стимулируется введением в его состав активированного железосодержащего наполнителя. В процессе активации этого наполнителя путем обработки водными растворами силикатов натрия, на его поверхности образуются цеолиты на основе железа, а жидкая фаза представляет собой железосиликатный щелочной коллоидный раствор.

Изучалась зависимость состава продуктов гидратации дисперсной системы «цемент – активированный наполнитель – железосиликатный щелочной коллоидный раствор – вода» от содержания в ней железосиликатного щелочного коллоидного раствора. Содержание активированного наполнителя составляло 20% от массы цемента.

Ключевые слова: активация, продукты гидратации, цеолиты на основе железа, железосиликатный щелочной коллоидный раствор, активированный наполнитель.

кандидат технічних наук, доцент, Астахова Н. В. Зміна складу продуктів гідратації портландцементу під впливом залізосилікатного лужного колоїдного розчину / Криворізький національний університет, Україна, Кривий Ріг

Зміна властивостей портландцементу стимулюється введенням до його складу активованого залізовмісного наповнювача. В процесі активації цього

наповнювача шляхом обробки водними розчинами силікатів натрію, на його поверхні утворюються цеоліти на основі заліза, а рідка фаза представляє собою залізосилікатний лужний колоїдний розчин.

Вивчалась залежність складу продуктів гідратації дисперсної системи «цемент – активований наповнювач – залізосилікатний лужний колоїдний розчин – вода» від вмісту в ній залізосилікатного лужного колоїдного розчину. Вміст активованого наповнювача складав 20% від маси цементу.

Ключові слова: активація, продукти гідратації, цеоліти на основі заліза, залізосилікатний лужний колоїдний розчин, активований наповнювач.

PhD in Technical, Astakhova N. V. Change in the composition of portlandcement hydration products caused by the ironsilicate alkaline colloidal solution / Krivoy Rog National University, Ukraine, Krivoy Rog

A change in the properties of portlandcement is stimulated by introducing the activated filler containing iron into its composition. This filler is activated by sodium silicate water solutions, that results in creating iron- based zeolites, and the liquid phase is the ironsilicate alkaline colloidal solution.

The dependence of hydration products composition of dispersal system “cement - the activated filler - ironsilicate alkaline colloidal solution - water” on alkaline colloidal solution content was studied. The content of the activated filler composed 20% the cement mass.

Keywords: activation, hydration products, iron- based zeolites, ironsilicate alkaline colloidal solution, activated filler.

Введение. Бетоны, используемые для ремонта строительных конструкций, должны обладать высокой скоростью формирования физико-механических свойств. Кроме того, использование для производства бетонов портландцемента приводит не только к повышению стоимости бетона, но и к повышению его деформативности.

Таким образом, получение бетонов, способных быстро достигать требуемых физико-механических показателей, при сниженном расходе портландцемента является актуальной задачей.

Изменение состава продуктов гидратации цемента возможно путем применения химических добавок и активных минеральных веществ.

Представления о формировании структуры и свойств материалов с минеральными дисперсными наполнителями сложились на основе работ Волженского А.В. [1], Бутта Ю.М. [2], Соломатова В.И. [3], Дворкина Л.И. [4] и др.

Полученные автором бетоны, модифицированные железистыми цеолитами [5], обладают целым рядом положительных свойств, которые отличают их от известных вяжущих веществ.

Эти изменения свойств стимулируются введением в состав портландцемента активированного железосодержащего наполнителя. В процессе активации этого наполнителя путем обработки водными растворами силикатов натрия, на его поверхности образуются цеолиты на основе железа, а жидкая фаза представляет собой железосиликатный щелочной коллоидный раствор.

Целью исследования является получение малоцементного бетона, обладающего высокой скоростью формирования физико-механических свойств, путем модификации его структуры активированными железистыми цеолитами минеральными комплексами, представляющими собой систему « $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO - CO_2$ » и железосиликатным щелочным коллоидным раствором.

Были исследованы причины модификации свойств получаемого цементного камня. Для этого был проанализирован состав продуктов гидратации указанной системы.

В данной группе экспериментов изучалась зависимость состава продуктов гидратации дисперсной системы «цемент – активированный наполнитель – железосиликатный щелочной коллоидный раствор – вода» от содержания в ней

железосиликатного щелочного коллоидного раствора. Содержание активированного наполнителя составляло 20% от массы цемента.

В условиях эксперимента при гидратации портландцемента Криворожского цементно-горного комбината в нормальных условиях, как показал рентгенофазовый анализ (рис. 1.а), образуются гидрат окиси кальция $Ca(OH)_2$, кальцит $CaCO_3$, гидросиликаты кальция, фошагит ($4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$) и эттрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. При незначительном содержании тоберморита $C_4S_3H_5$. При этом отмечается наличие негидратированных алита и белита.

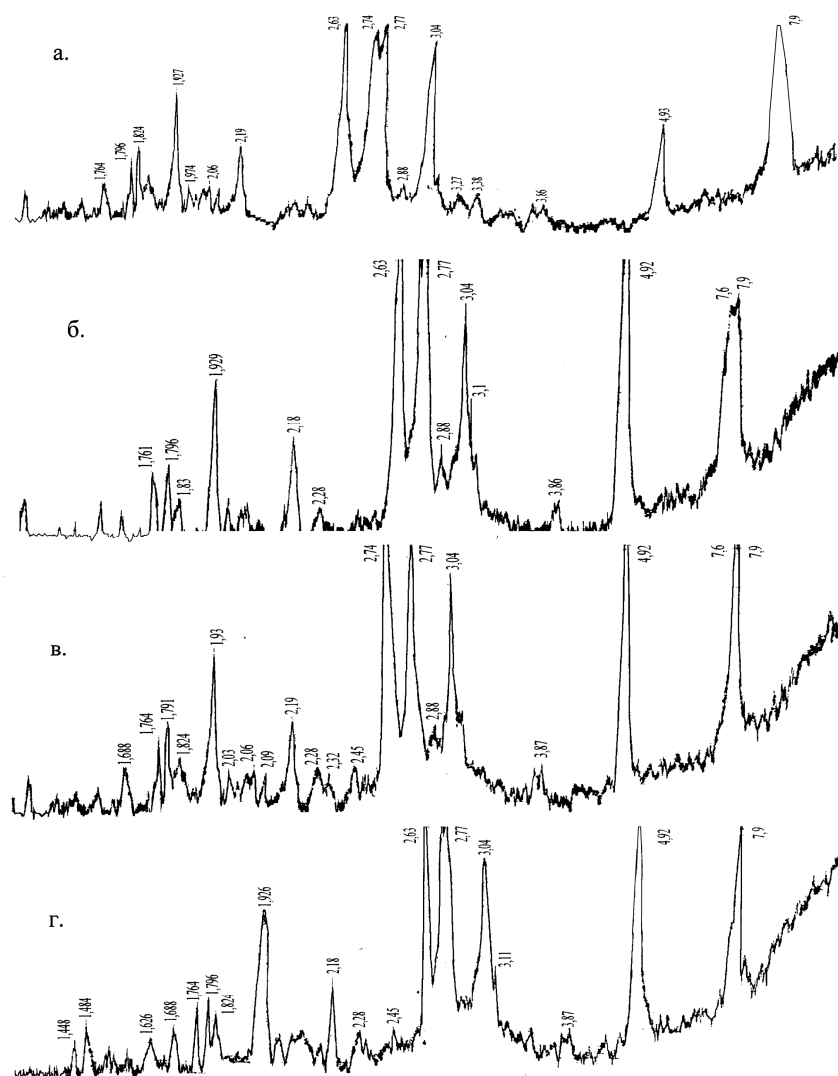


Рис. 1. Рентгенограммы: а – исходного цемента в возрасте 28 суток; б – цемента, содержащего 0,5% железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 10 в возрасте 28 суток; в – то же 0,55 %; г – то же 0,6 %.

Так как однозначное определение состава кристаллических новообразований цементного камня рентгеновским методом затруднено, в связи с тем, что линии образовавшихся гидратных минералов перекрываются на рентгенограмме линиями не гидратированных зерен клинкера, состав новообразований уточнялся дифференциально-термическим анализом.

В условиях эксперимента при гидратации в нормальных условиях того же цемента, содержащего железосиликатный щелочной коллоидный раствор серии 10, по данным рентгенофазового анализа цементного камня (рис.1. б, в, г), не зависимо от содержания железосиликатного щелочного коллоидного раствора, образуются $Ca(OH)_2$, C_3S , $\beta-C_2S$, $CSH(B)$, гидрокарбоалюминат кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 10H_2O$), гематит - Fe_2O_3 и тоберморит $C_4S_5H_5$.

Кроме того, в продуктах гидратации цемента, содержащего железосиликатный щелочной коллоидный раствор серии 10 в количестве 0,5 % от массы цемента, присутствуют $CaCO_3$, $\beta-C_4FH_{13}$ ($d=0,79, 0,386, 0,288$ нм) и $\alpha-C_4FH_{13}$ ($d = 0,82$ нм).

На рентгенограмме этого состава также присутствуют линии, которые принадлежат трехкальциевому монокарбонатному гидроферриту $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ ($d = 0,76; 0,38; 0,286$ нм), ($d = 0,93, 0,554$ нм) и томсониту $Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$ ($d = 0,47; 0,264; 0,353; 0,288$ нм), что подтверждено данными проведенного дифференциально-термического анализа (рис. 2).

В продуктах гидратации цемента, содержащего железосиликатный щелочной коллоидный раствор серии 10 в количестве 0,55 % от массы цемента, присутствуют, кроме указанных выше фаз, $CaCO_3$, фошагит ($4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$), $\alpha-C_4FH_{13}$, C_2AH_8 , C_2SH_2 , $\beta-C_4FH_{13}$ ($d = 0,79, 0,387$ нм), трехкальциевый монокарбонатный гидроферрит, томсонит и этtringит, что подтверждено данными проведенного дифференциально-термического анализа (рис.2). В этом составе, очевидно, присутствует и гиббсит $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ($d= 0,492, 0,436, 0,245$ нм).

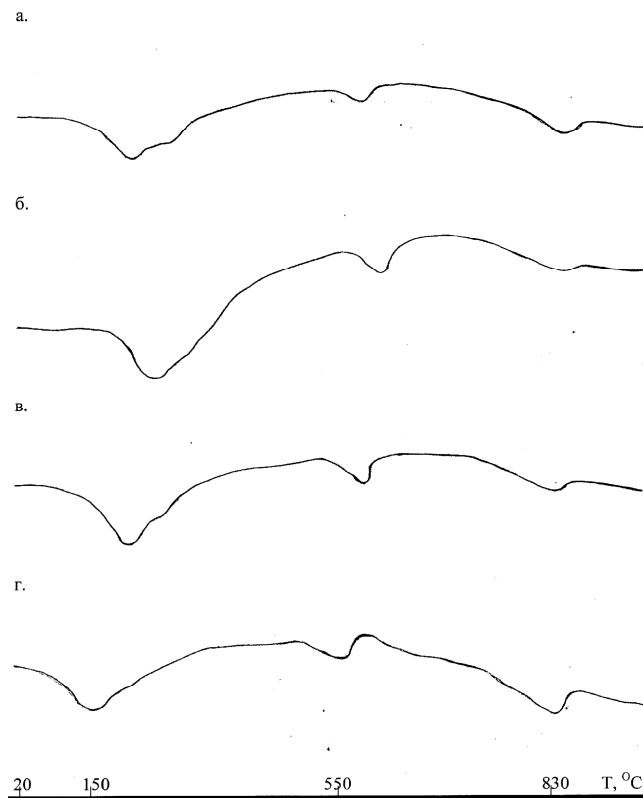


Рис. 2. Термограммы: а – исходного цемента в возрасте 28 суток; б – цемента, содержащего 0,5% железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 10 в возрасте 28 суток; в – то же 0,55 %; г – то же 0,6 %.

Однако карбонат кальция в этом составе, представлен модификациями кальцита - арагонитом $CaCO_3$ ($d = 0,608, 0,333, 0,286$ нм) и ватеритом $CaCO_3$ ($d = 0,356, 0,277, 0,206$ нм), что подтверждено данными проведенного дифференциально-термического анализа (рис. 2). В составе, возможно, присутствует гиббсит ($d = 0,493, 0,440, 0,245$ нм).

Таким образом, введение в состав портландцемента железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 10 приводит к образованию таких минералов, как трехкальциевый монокарбонатный гидроферрит и томсонит. При этом максимальное их количество образуется при содержании железосиликатного щелочного коллоидного раствора в количестве 0,5 % от массы цемента (рис. 3).

Результаты рентгенофазового анализа цементного камня (рис.4), полученного в результате гидратации портландцемента, содержащего железосиликатный щелочной коллоидный раствор серии 20, показывают, что

продукты гидратации цемента данного состава, не зависимо от содержания раствора, представлены: гидратом окиси кальция $Ca(OH)_2$, кальцитом $CaCO_3$, $CSH(B)$, тоберморитом $C_4S_5H_5$.

Кроме того, в продуктах гидратации портландцемента, содержащего 0,5 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 20, присутствуют гиббсит $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ($d = 0,490, 0,440, 0,245$ нм) и небольшое количество β - $C_4A(F)H_{13}$ ($d = 0,79$ нм), что подтверждено данными проведенного дифференциально–термического анализа (рис.5).

В продуктах гидратации портландцемента, содержащего 0,55 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 20, кроме минералов, указанных выше, присутствуют ватерит $CaCO_3$ ($d = 0,358, 0,277, 0,206$ нм). Это подтверждено данными проведенного дифференциально - термического анализа (рис. 5).

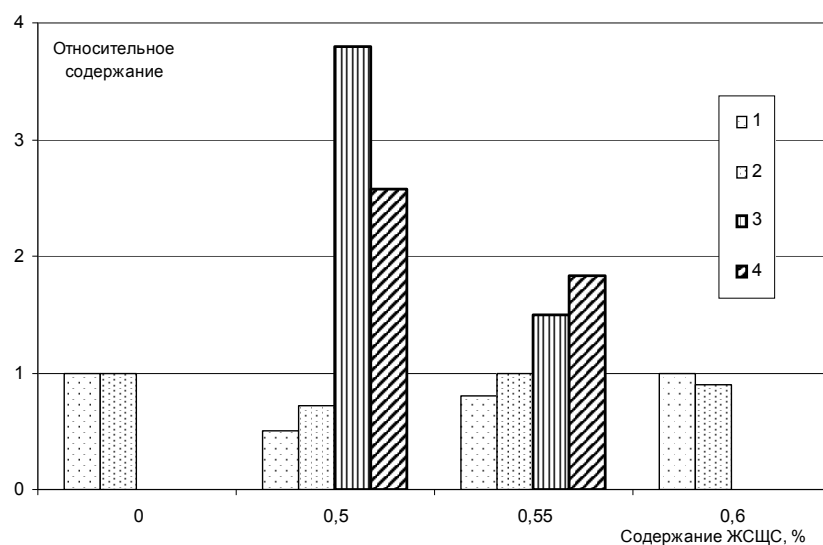


Рис. 3. Изменение содержания продуктов гидратации цемента в зависимости от содержания железосиликатного щелочного коллоидного раствора (ЖСЩС):

- 1 – $Ca(OH)_2$;
- 2 – β - C_4FH_{13} ;
- 3 – $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$;
- 4 – $Ca_2Na[Al(Fe)_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$

В продуктах гидратации портландцемента, содержащего 0,6 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора, содержатся те же минералы, что и при содержании этого раствора в портландцементе в количестве 0,55% от массы цемента.

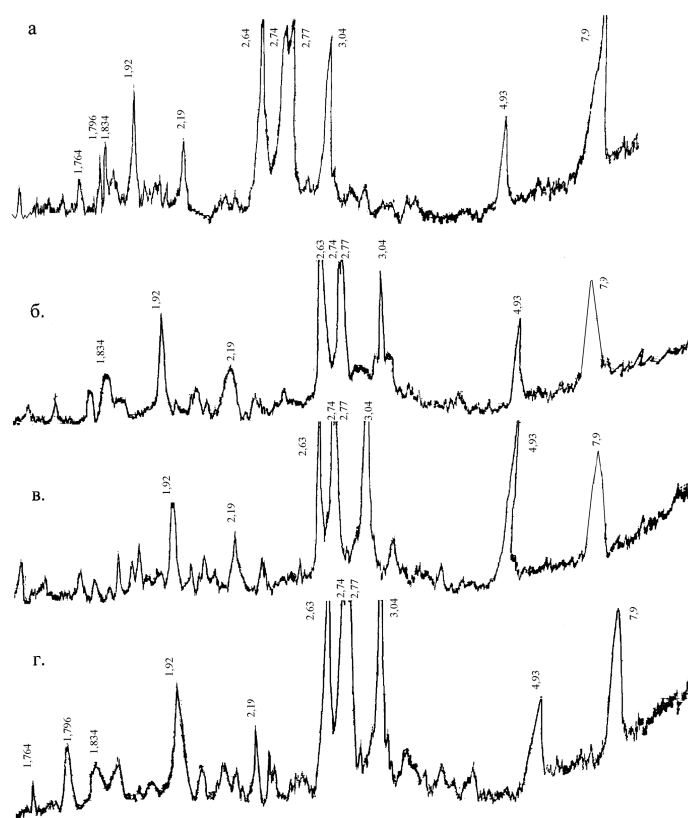


Рис. 4. Рентгенограммы: а – исходного цемента в возрасте 28 суток; б – цемента, содержащего 0,5% железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 20 в возрасте 28 суток; в – то же 0,55 %; г – то же 0,6 %.

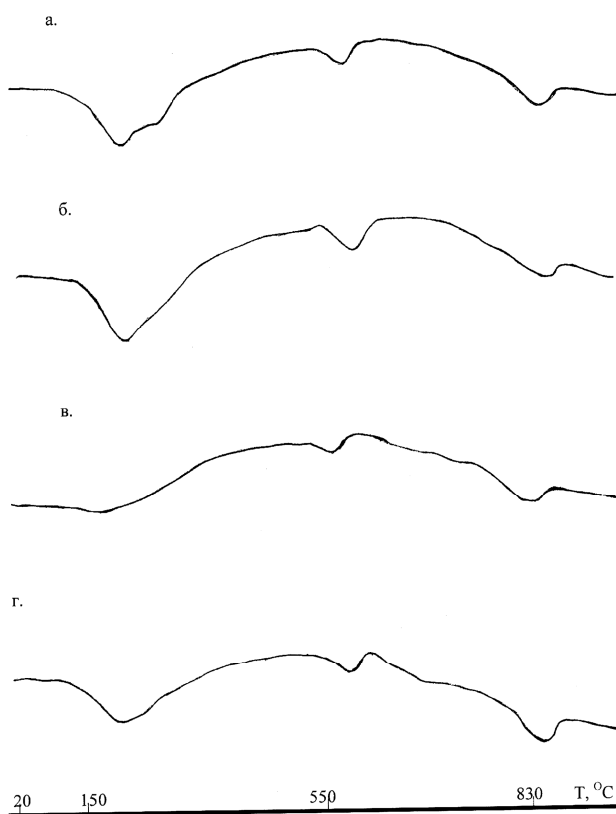


Рис. 5. Термограммы: а – исходного цемента в возрасте 28 суток; б – цемента, содержащего 0,5% железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 20 в возрасте 28 суток; в – то же 0,55 %; г – то же 0,6 %.

Таким образом, в отличие от продуктов гидратации портландцемента:

- продуктами гидратации цемента, содержащего 0,5 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора, являются гидроалюминат кальция - α - $C_4A(F)H_{13}$ ($d = 0,79$ нм), что подтверждено данными проведенного дифференциально – термического анализа (рис. 5);

- продуктами гидратации цемента, содержащего 0,55 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 20, является фошагит; появляются гидросиликат кальция C_2SH_2 ($d = 1,0, 2.0$ нм) и гидроалюминат кальция C_2AH_8 ($d = 1,0; 0,542$ нм, что подтверждено данными проведенного дифференциально – термического анализа (рис.5); гидрата окиси кальция $Ca(OH)_2$ в этом составе присутствует больше, чем в продуктах гидратации бездобавочного портландцемента;

- основным новым продуктом гидратации цемента, содержащего 0,6 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 20, является фошагит, в камне вяжущего меньше набор гидросиликатов кальция и возможно чуть большее количество кальцитов; содержание $Ca(OH)_2$ больше.

В составе цементного камня, полученного в результате гидратации портландцемента, содержащего 0,6% железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 30, (рис. 6.) не зависимо от содержания последних содержатся $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, C_3S , β - C_2S , $CSH(B)$ и тоберморит $C_4S_5H_5$.

В цементном камне, полученном в результате гидратации портландцемента, содержащего 0,5 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 30, кроме указанных выше фаз присутствует небольшое количество β - $C_4A(F)H_{13}$, что подтверждено данными проведенного дифференциально - термического анализа (рис. 7).

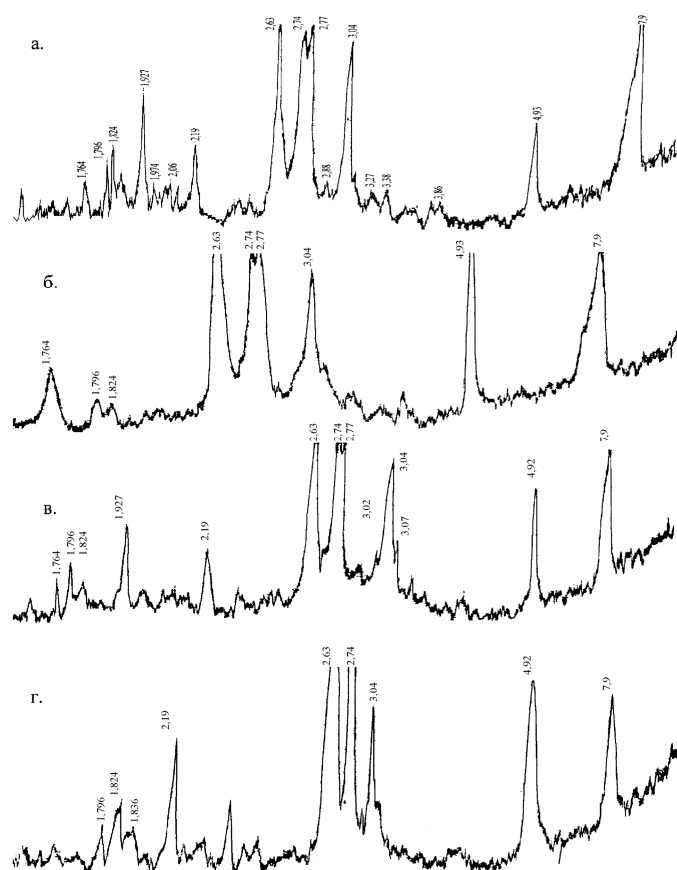


Рис. 6. Рентгенограммы: а – исходного цемента в возрасте 28 суток; б – цемента, содержащего 0,5% железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 30, в возрасте 28 суток; в – то же 0,55 %; г – то же 0,6 %.

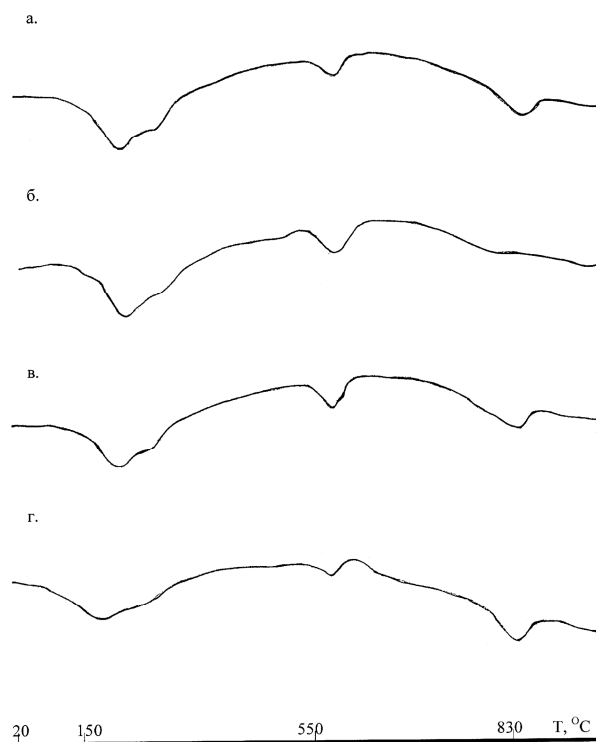


Рис. 7. Термограммы: а – исходного цемента в возрасте 28 суток; б – цемента, содержащего 0,5% железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 30, в возрасте 28 суток; в – то же 0,55 %; г – то же 0,6 %.

В продуктах гидратации цемента, содержащего 0,55 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 30, присутствуют ватерит $CaCO_3$ ($d = 0,356, 0,277, 0,206$ нм) и $\alpha-C_4A(F)H_{13}$ ($d = 0,79$ нм); кроме того, отмечено наличие небольшого количества $\beta-C_4A(F)H_{13}$, что подтверждено данными проведенного дифференциально - термического анализа (рис.7). В продуктах гидратации цемента, содержащего 0,6 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 30, кроме указанных выше фаз, содержится $\beta-C_4A(F)H_{13}$ ($d = 0,79, 0,392$ нм), C_3SH_2 ($d = 0,85, 0,328$ нм, $0,303, 0,292$ нм), что подтверждено данными проведенного дифференциально - термического анализа (рис.7).

Выводы. Таким образом, установлено, что фошагит образуется только при гидратации цемента, с содержанием 0,55 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 10, 0,5 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 20 и при содержании 0,6 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 10. При содержании 0,5% железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 10 образуются томсонит и трехкальциевый монокарбонатный гидроферрит.

Следовательно, при введении в цементное тесто железосиликатного щелочного коллоидного раствора при различных исходных соотношениях исходных компонентов при ее получении, наблюдается увеличение количества $Ca(OH)_2$ и $CSH (B)$. Это свидетельствует о стимулировании процесса гидратации C_3S , т.к. $Ca(OH)_2$ и $CSH (B)$ - продукты гидратации C_3S , что подтверждается данными дифференциально-термического анализа (рис.2, 5, 7).

Результаты дифференциально-термического анализа (рис. 2, 5, 7.) свидетельствуют, что, не зависимо от исходных соотношений железосодержащих веществ и силикатов натрия, при содержании железосиликатного щелочного коллоидного раствора в количестве 0,5% от массы цемента происходит наиболее полная гидратация трехкальцевого силиката. Это подтверждается тем, что на термограмме цементного камня данного состава практически отсутствует термоэффект при температуре $830^\circ C$,

который характерен для трехкальциевого силиката. Кроме этого, при добавлении к портландцементу 0,5 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора серии 10, образуются трехкальциевый монокарбонатный гидроферрит и томсонит, что, очевидно, будет способствовать увеличению прочности цементного камня.

Литература:

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: Учебник для студ. вузов. – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
2. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов/ Под ред. Тимашева В.В. - М.: Высш. шк., 1980. - 472 с., ил.
3. Соломатов В.И., Дворкин Л.И., Чудновский С.М. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов// Изв. вузов. Стр-во и архитектура. - 1987. - № 1. - С. 60-63.
4. Дворкин Л.И. Эффект активных наполнителей в пластифицированных цементных бетонах//Изв. вузов. Стр-во и архитектура.- 1988.- № 9. - С. 53-57.
5. Шишкин А.А., Астахова Н.В. Активированные вяжущие вещества и бетоны на их основе. - Кривой Рог: Изд-во “Минерал” АГНУ, 2001. - 104 с.

References:

1. Volzhenskiy A.V. Mineralnye vyazhushchie veshchestva: Uchebnik dlya stud. vuzov. – 4-e izd. pererab. i dop. – M.: Stroyizdat, 1986. – 464 s.
2. Butt Y.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Khimicheskaya tekhnologiya vyazhushchikh materialov: Uchebnik dlya vuzov/ Pod red. Timasheva V.V. - M.: Vyssh. shk., 1980. - 472 s., il.
3. Solomatov V.I., Dvorkin L.I., Chudnovskiy S.M. Puti aktivatsii napolniteley kompozitsionnykh stroitelnykh materialov// Izv. vuzov. Str-vo i arkhitektura. - 1987. - № 1. - S. 60-63.
4. Dvorkin L.I. Effekt aktivnykh napolniteley v plastifitsirovannykh tsementnykh betonakh// Izv. vuzov. Str-vo i arkhitektura. - 1988. - № 9. - S. 53-57.
5. Shishkin A.A., Astakhova N.V. Aktivirovannye vyazhushchie veshchestva i betony na ikh osnove. - Krivoy Rog: Izd-vo “Mineral” AGNU, 2001. - 104 s.